

**Rentran Translation Services**

Gerd and Kathy Renno  
3067 N. Fennimore Ave.  
Tucson, AZ 85749-8189  
Phone: (520) 760-8468  
Fax: (520) 574-8687  
E-mail: gkrenno@cox.net

**3M Language Society Translation # 03-051: German Patent Disclosure 20 34 011**

**German Patent Office**

**Patent Disclosure**

**20 34 011**

21) File number:	P 20 34 011.8
22) Date of application:	July 9, 1970
43) Date of disclosure:	<b>January 13, 1972</b>
51) Int'l. Cl.:	<b>C 03 c, 3/30</b> C 03 c, 11/00
52) German Cl.:	<b>32 b, 3/30</b> 32b, 11/00
54) Description:	Method for the production of trivalent and tetravalent glasses
71) Patentee:	Wüstenfeld, Aloys, Dr., 7035 Waldenbuch
72) Named as inventor:	Inventor is patent applicant

---

- 1 -

Dr. A. Wüsetenfeld

7035 Waldenbuch  
Panoramaweg 17  
Tel.: 011-49-7157-2077

### **Method for the production of tri and tetravalent glasses**

The invention concerns a method for the production of tri and tetravalent glasses, which contain nitrides and carbides of the metals of the 4<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> transition elements of the periodic table.

Known glasses are the monovalent fluorberyllate glass and the divalent oxidic glasses, as well as borate, silicate, germaniate, phosphate, and arsenate glasses, and more rarely sulfide glasses. The simply composed sodium-calcium glass, which has the composition  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , is the "normal glass". Besides the normal glasses, hundreds of specialty glasses with particular, new properties are obtained by more or less far-reaching changes in the composition. Compared to the monovalent fluorberyllate glass, the oxidic divalent glasses feature increased light refraction and hardness properties.

Of great technical interest is therefore the achievement of an additional increase in these properties by transitioning to trivalent or even tetravalent glasses. This is the task of the present invention.

This task is solved by adding metallic titanium in powder form to the melt of monovalent and divalent glasses, preferably the melts of divalent glasses, which reacts with the gases such as nitrogen,  $\text{N}_2$ , carbon monoxide  $\text{CO}$ , carbon dioxide, and others contained in the melt to form nitrides and carbides. The kinds of reaction products are formed, which are dissolved by the melt. Glass shards can also be ground into powder, and titanium powder and carbon powder, for example lampblack, can be added and melted together, whereby the nitrogen for the nitride formation can be taken from the air.

- 2 -

Apparently, the metallurgic processes occurring between the metal and the glass melt lead to other products than the typical chemical methods for synthesizing titanium nitride and titanium carbide; thus, the addition of the chemically produced components in the glass melts does not lead to the desired result. Rather, it leads to foam formation of fairly coarse bubbles while decomposing the components and forming the trivalent oxide of titanium.

Other metals of the 4<sup>th</sup> to 6<sup>th</sup> transition group of the period table can also be used in place of titanium, whereby the metals titanium, niobium, and tantalum are preferred for the production of trivalent, nitrogen-containing glasses, and the metals vanadium, molybdenum, and tungsten are preferred for the production of tetravalent glasses.

Titanium behaves optimally in all cases both for the nitride formation, as well as the carbide formation. Of particular advantage is the presence of the oxides of iron and manganese in the melt, which apparently increase the solubility of the reaction products in the glass melt. Practically all technical glasses are suitable for the synthesis; even the silicate melts of the minerals. The glasses of this invention are mixed glasses of the two classes of divalent and trivalent or of divalent and tetravalent, or of di, tri, and tetravalent glasses, in which the nitrides and carbides of titanium or other metals are present as complex component, in which mostly iron or another metal is contained.

Particularly apparent is the high hardness of the glasses of this invention with which normal glasses can easily be cut. The hardness corresponds to that of hardened metals. Also, the refractive indices are higher than those of divalent glasses.

Of great technical interest is foamed, cellular trivalent and tetravalent glass for seals, insulation, filter media, catalyst supports, and the like. It is formed from melts by an excess of volatile components such as  $N_2$ , CO, and  $CO_2$ .

- 3 -

The mixing ratios of trivalent and tetravalent glasses to divalent glasses can vary over wide ranges; both mixed glasses with a small portion of divalent glasses, as well as mixed glasses with a large portion of divalent glasses can be produced. The solubility among them is seamless.

#### Example 1

Shards of window glass are pulverized until they up to 55% of it exhibit a particle size below 0.075 m. Five % titanium powder with less than 20  $\mu m$  are added to it and heated to 875°C at layer thicknesses of the powder of 25 mm and more, whereby the titanium is completely dissolved by the glass melt while taking up nitrogen from the air to form a bronze-colored, mixed glass. This way, a foamed cellular product is obtained, which can be purified by an additional increase in temperature into a bubble-free glass.

#### Example 2

Five percent titanium powder and 1% lampblack are mixed with glass powder of window glass in a ball mill and heated to 875°C. A product of a dark black color, high sheen, and extraordinary hardness is obtained, with which window glass can be cut. It can also be purified by increased temperature. It is present as a foamed glass without purification and with an excess of soot.

### Example 3

Titanium powder and glass powder are mixed at a ratio of 1 : 1 for the production of a platelet of high hardness for metal treatment, and a small, cuboid cast of appropriate dimension is filled with it and heated to 875°C. A hard, bubble-free platelet is obtained, whose hardness can be increased with the addition of lampblack.

All products according to Examples 1 to 3 have to be rendered stress-free in a glass relaxation oven at 500°C.

- 4 -

### Patent Claims

1. Method for the production of trivalent and tetravalent glasses, characterized by titanium metal powder being introduced into the glass melt of normal glasses and reacting with the reaction partners nitrogen and/or carbon, preferably in the form of its oxides CO and CO<sub>2</sub>, which are present in or added to the melt, into reaction products, which are soluble in the glass melt..
2. Method according to Claim 1, characterized by using the metals of the 4<sup>th</sup> to 6<sup>th</sup> transition group of the period table of the elements in place of titanium.
3. Method according to Claims 1 and 2, characterized by using technical glasses in place of normal glasses with more or less far-reaching changes in the composition of the normal glasses, preferably with a content of oxides of iron or manganese, or borate or phosphate-containing glasses.
4. Method according to Claims 1 and 2, characterized by using melts of rocks and minerals of silicates in place of the melts of normal glasses.
5. Method according to Claims 1 to 4, characterized by milling glass shards to powder, mixing them with metal powder, and melting them together.
6. Method according to Claims 1 to 4, characterized by milling glass shards into powder and mixing them with metal and carbon powder, preferably in the form of lampblack, and melting them together.
7. Method according to Claims 1 to 6, characterized by the glass melt being brought to foam by an excess of volatile components.

**Gerd and Kathy Renno**

---

**From:** <JNorq@aol.com>  
**To:** <GBStaple@aol.com>; <gkrenno@cox.net>  
**Sent:** Thursday, February 20, 2003 4:00 PM  
**Subject:** hi!

Dear Betty,

Kathy and I have been communicating back and forth trying to figure out a time when we could BOTH come and see you. I am looking at just after Easter. I could fly into Chicago and then go up to milwaukee to see my Dad.

Meanwhile...I am looking for a couple of pieces of music I thought you might have:

1. Handel's Water Music arranged for organ.
2. Another piece I have always wanted to work on is the Vivaldi concerto for two violins (I think that's what it's called.)

Any chance you can put your hands on those?

Do you think the Handel Water Music (The little trumpet piece) is appropriate for an Easter prelude?

I wish I lived next door to you! It would be so nice to just drop in and benefit from your wisdom and years of experience.

Don't fret if you don't have the pieces I asked about. I'm sure I can find them at Padelson's across from Carnegie Hall.

LOVE,  
Janet Norquist, M.M.E.  
(Minister of Music, Extraordinaire)

3390 Wayne Ave G62  
Bronx NY 10467  
(718) 655-4583

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Int. Cl.:

C 03 c, 3/30

C 03 c, 11/00

Deutsche Kl.:

32 b, 3/30

32 b, 11/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2034 011

Aktenzeichen.

P 20 34 011.8

Anmeldetag:

9. Juli 1970

Offenlegungstag: 13. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalen  
und tetravalenten Gläsern

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Wüstefeld, Aloys, Dr., 7035 Waldenbuch

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Erfinder ist der Anmelder

DT 2034011

8. Juli 1970

2034011

## Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten Gläsern.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten Gläsern, die Nitride und Carbide der Metalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems enthalten.

Bekannte Gläser sind das monovalente Fluoberyllatglas und die divalenten oxydischen Gläser, so Borat-, Silikat-, Germaniat-, Phosphat- und Arsenatgläser, als Seltenheit Sulfidgläser. Das einfach zusammengesetzte Natron-Kalk-Glas, das die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  hat, ist das "Normalglas". Durch mehr oder weniger weitgehende Änderungen in der Zusammensetzung erhält man außer den Normalgläsern noch Hunderte von Spezialgläsern mit jeweils neuen Eigenschaften. Gegenüber dem monovalenten Fluoberyllatglas sind die oxydischen, divalenten Gläser in ihren Lichtbrechungs- und Härteeigenschaften gesteigert.

Von größtem technischen Interesse wäre es nun, eine nochmalige Steigerung der Eigenschaften durch den Übergang auf tri- oder gar tetravalente Gläser zu erreichen. Das ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß den Schmelzen monovalenter und divalenter Gläser, vorzugsweise den Schmelzen der divalenten Gläser, metallisches Titan in Pulverform zugeführt wird, das mit den in den Schmelzen enthaltenen Gasen wie Stickstoff  $\text{N}_2$ , Kohlenmonoxid  $\text{CO}$ , Kohlendioxid und anderen unter Bildung von Nitriden und Carbiden reagiert. Es bilden sich solche Reaktionsprodukte, die von der Schmelze gelöst werden. Man kann auch Glasscherben zu Pulver vermahlen, Titanpulver und Kohlenstoffpulver z.B. Lampenruß zumischen und zusammenschmelzen, wobei für die Nitridbildung



Stickstoff aus der Luft entnommen wird. Die zwischen dem dem Metall und der Glasschmelze sich abspielenden metallurgischen Vorgänge führen offenbar zu anderen Produkten wie in den üblichen chemischen Methoden der Darstellung von Titan-nitrid und Titancarbid; denn die Zugabe der chemisch hergestellten Verbindungen zu den Glasschmelzen führt nicht zu dem gewünschten Erfolg. Diese führt vielmehr zu starker grobblasiger Schaumbildung unter Zersetzung der Verbindungen und unter Bildung dreiwertiger Oxide des Titans.

An Stelle von Titan können auch andere Metalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems verwendet werden, wobei für Herstellung trivalenter, stickstoffhaltiger Gläser die Metalle Titan, Niob und Tantal und für die Herstellung tetravalenter Gläser die Metalle Vanadin, Molybdän und Wolfram zu bevorzugen sind. Titan verhält sich in allen Fällen optimal, sowohl für die Nitridbildung wie für die Carbidbildung. Von besonderem Vorteil ist die Anwesenheit der Oxide des Eisens und des Mangans in der Schmelze, die offenbar die Löslichkeit der Reaktionsprodukte in der Glasschmelze erhöhen. Es sind für die Darstellung praktisch alle technischen Gläser geeignet, auch die Silikatschmelzen der Gesteine. Die erfindungsgemäßen Gläser sind Mischgläser der beiden Klassen von divalenten und trivalenten bzw. von divalenten und tetravalenten oder von di-, tri- und tetravalenten Gläsern, in denen die Nitride und Carbide des Titans bzw. der anderen Metalle als komplexe Verbindungen, in denen meist Eisen oder ein anderes Metall enthalten ist, vorliegen.

Besonders auffallend ist die hohe Härte der erfindungsgemäßen Gläser, mit denen sich normale Gläser leicht schneiden lassen. Die Härte entspricht der von Hartmetallen, Soliegen auch die Brechungsindizes höher als bei divalenten Gläsern.

Von großem technischen Interesse ist geschäumtes, zelluläres tri- und tetravalentes Glas für Dichtungen, Isolationen, Filtermaterial, Katalysatorträger und dergl. Es bildet sich aus den Schmelzen bei Überschuß der flüchtigen Bestandteile wie  $N_2$ , CO und  $CO_2$ .



## 3

Die Mischungsverhältnisse der tri- und tetravalenten Gläser mit den divalenten Gläsern können in weiten Grenzen liegen, sowohl Mischgläser mit kleinen Anteilen von divalenten Gläsern, wie auch Mischgläser mit großen Anteilen divalenter Gläser sind herstellbar. Die Löslichkeit unter einander ist lückenlos.

Beispiel 1

Man pulverisiert Scherben von Fensterglas soweit, daß sie bis zu 55 % Korngrößen unter 0,075 mm haben; mischt 5 % Titanpulver unter 20 $\mu$  dazu, erhitzt bei Pulverschichtdicken von 25 mm und mehr auf 875°C, wobei das Titan unter Stickstoffaufnahme aus der Luft von der Glasschmelze vollständig unter Bildung eines bronzefarbenen Mischglases gelöst wird. Man erhält so ein geschäumtes zelluläres Produkt, das bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem blasenfreien Glas geläutert werden kann.

Beispiel 2

Man mischt zu Glaspulver aus Fensterglas in der Kugelmühle 5 % Titanpulver und 1 % Lampenruß und erhitzt auf 875°C. Es wird ein Produkt von tiefschwarzer Farbe, hohen Glanz und außerordentlicher Härte erhalten, mit dem man Fensterglas schneiden kann. Es läßt sich ebenfalls bei erhöhter Temperatur läutern. Ungeläutert und mit Überschuß von Ruß liegt es als Schaumglas vor.

Beispiel 3

Für die Herstellung eines Plättchens von hoher Härte zur Metallbearbeitung mischt man Titanpulver und Glaspulver im Gew.-Verhältnis 1:1 und füllt damit eine kleine Kastenform entsprechender Abmessungen und erhitzt auf 875°C. Man erhält ein hartes, bläschenfreies Plättchen, dessen Härte durch Zumischen von Lampenruß erhöht werden kann.

Alle Produkte nach Beispiel 1 bis 3 müssen im Glasentspannungsofen bei 500°C entspannt werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von tri- und tetravalenten Gläsern, dadurch gekennzeichnet, daß Titanmetallpulver in Glasschmelzen von Normalglas eingeführt und mit den in der Schmelze vorhandenen und oder zugegebenen Reaktionsteilnehmern Stickstoff und oder Kohlenstoff, vorzugsweise in Form seiner Oxide CO und CO<sub>2</sub>, zu Reaktionsprodukten umgesetzt wird, die in der Glasschmelze löslich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Titan die Metalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Normalglas technische Gläser mit mehr oder weniger weitgehenden Änderungen in der Zusammensetzung des Normalglases, vorzugsweise mit einem Gehalt an Oxiden des Eisens und Mangans, oder borat- und phosphathaltige Gläser verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der Schmelzen von Normalglas Schmelzen silikatischer Gesteine und Mineralien verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Glasscherben zu Pulver gemahlen, mit Metallpulver vermischt und zusammengeschmolzen werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Glasscherben zu Pulver gemahlen, mit Metall- und Kohlenstoffpulver, vorzugsweise in Form von Lampenruß, vermischt und zusammengeschmolzen werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasschmelzen durch einen Überschuß der flüchtigen Bestandteile zum Schäumen gebracht werden.